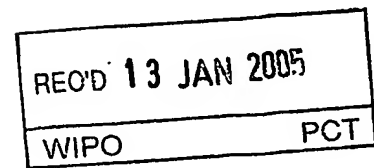


19.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月23日
Date of Application:

出願番号 特願2003-363403
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-363403]

出願人 出光興産株式会社
Applicant(s):

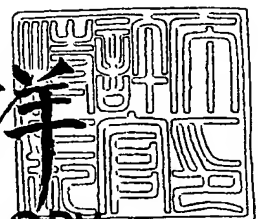
PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 IDS1531A
【提出日】 平成15年10月23日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01B 17/28
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 清野 美勝
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 千賀 実
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200132

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することを特徴とする硫化リチウムの精製方法。

【請求項 2】

洗浄に用いる有機溶媒が、非プロトン性極性溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の精製方法。

【請求項 3】

洗浄に用いる有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の精製方法。

【請求項 4】

硫黄酸化物の総含有量が 0.15 質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム (LMAB) の含有量が 0.1 質量%以下であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の精製方法によって得られる硫化リチウム。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質。

【請求項 6】

イオン伝導度が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池用固体電解質。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載のリチウム二次電池用固体電解質を用いた固体電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】硫化リチウムの精製方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子・電気材料に用いられる硫化リチウムから、硫黄酸化物やN-メチルアミノ酪酸リチウム（以下、LMABという）などの不純物を効率よく除去する、硫化リチウムの精製方法に関する。さらに、該精製方法によって精製された硫化リチウムからなるリチウム二次電池用固体電解質およびそれを用いた固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに用いられる、高性能リチウム二次電池などの需要が増加している。二次電池とは、充電・放電ができる電池をいう。二次電池は、長期に渡り充放電を繰り返しながら使用されるため、これに用いられる部材には長期安定性や耐久性が求められる。

【0003】

二次電池に用いられる固体電解質などの原料の純度が低いと、部材の劣化が進行しやすい。それ故、固体電解質などの原料を高純度化する必要がある。

【0004】

本願出願人は、簡易な手段によって高純度の硫化リチウムを得ることができる硫化リチウムの製造方法を見出した（特許文献1）。この方法は、硫化リチウムをN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという）などの非プロトン性有機溶媒中で製造するものであり、工程の連続化が可能であるため、経済的かつ簡便なものである。しかしながら、得られた硫化リチウムには、NMP由来の不純物であるLMABが混入する。

【0005】

特許文献2には、水酸化リチウムとガス状硫黄源を、130℃以上445℃以下の温度で反応させて硫化リチウムを製造する方法が開示されている。この方法で製造した硫化リチウムには、製造過程で生成した硫黄酸化物（例えば、亜硫酸リチウム、硫酸リチウム、チオ硫酸リチウムなど）などが混入する。

【0006】

上記のような方法で製造した硫化リチウムを、リチウム二次電池用固体電解質などの原料に用いると、充放電の繰り返しによって固体電解質が劣化し、目的とする電池性能が発揮できない。

【0007】

【特許文献1】特開平7-330312号公報

【特許文献2】特開平9-283156号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記問題点を解決するため、本発明は、リチウム二次電池用固体電解質の原料である硫化リチウムに含まれる不純物を低減する、硫化リチウムの精製方法を提供することを目的とする。

【0009】

さらに、本発明は、不純物が低減された硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質および、これを用いた固体電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ね、上記特許文献1に開示されている方法によって製造した硫化リチウムを、NMPなどの100℃以上の沸点を有する有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することにより、不純物を効率よく除去できる

ことを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

すなわち、本発明の第1の態様は、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することを特徴とする硫化リチウムの精製方法を提供する。

【0012】

本発明の第2の態様は、上記第1の態様の方法で精製された硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質を提供する。

【0013】

本発明の第3の態様は、上記第2の態様のリチウム二次電池用固体電解質を用いた固体電池を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、硫黄酸化物の含有量が0.15質量%以下およびLMA Bの含有量が0.1質量%以下まで低減された高純度の硫化リチウムを経済的に得ることができる。

【0015】

また、得られた高純度の硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質は、不純物に起因する劣化が抑えられ、長期安定性に優れたリチウム二次電池（固体電池）を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第1の態様である硫化リチウムの精製方法（以下、本発明の方法という）は、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することを特徴とする。

【0017】

本発明の方法において精製される硫化リチウムは、前記特許文献1記載の硫化リチウムの製造方法によって製造されたものである。より詳細には、特許文献1記載の製造方法は、0～150℃において、非プロトン性有機溶媒中に硫化水素を吹き込みながら水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて水酸化リチウムを生成し、次いで、150～200℃において、硫化水素を吹き込まないでこの反応液を脱硫化水素化して硫化リチウムを生成するか、または150～200℃において、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させ、直接硫化リチウムを生成するものである。

【0018】

硫化リチウムの製造に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物（たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオン化合物、環式有機リン化合物など）を、単独溶媒として、または、混合溶媒として、好適に使用することができる。

【0019】

前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-メチル-2-ピロリドン、N-アルキルカプロラクタムおよびN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

【0020】

硫化リチウム製造の原料である水酸化リチウムとしては、特に制限はなく、高純度である限り市販の製品を使用することができる。また、もう一方の原料である硫化水素も特に制限はない。また、硫化リチウム製造の反応条件、原料の使用割合などは、特許文献1の記載に従う。

【0021】

本発明の方法は、特許文献1記載の上記方法で製造された硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することに特徴がある。有機溶媒を100℃以上の温度

で用いる理由は、硫化リチウム製造時に用いる非プロトン性有機溶媒がNMPである場合に生成される不純物LiMABが、有機溶媒に可溶化する温度が100℃だからである。LiMABを洗浄用の有機溶媒に溶解させて、硫化リチウムから除去するためである。

【0022】

本発明の方法において、洗浄に用いる有機溶媒は非プロトン性極性溶媒であることが好ましく、さらに、硫化リチウム製造に使用する非プロトン性有機溶媒と洗浄に用いる非プロトン性極性有機溶媒とが同一であることがより好ましい。

【0023】

洗浄に好ましく用いられる非プロトン性極性有機溶媒としては、例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物などの非プロトン性の極性有機化合物が挙げられ、単独溶媒または、混合溶媒として好適に使用することができる。これら非プロトン性の極性有機溶媒のうち前記アミド化合物としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げることができる。また、前記ラクタム化合物としては、例えば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタムなどのN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げることができる。前記有機硫黄化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを挙げることができる。これら各種の非プロトン性有機化合物はそれぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、さらには本発明の目的に支障の無い他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのは、N-アルキルカプロラクタムおよび、N-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドン (NMP) である。

【0024】

洗浄に使用する有機溶媒の量は特に限定されず、また、洗浄の回数も特に限定されないが、2回以上であることが好ましい。

【0025】

本発明の方法において、洗浄は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス下で行うことが好ましい。

【0026】

次に、本発明の方法における操作を、硫化リチウム製造用の非プロトン性有機溶媒および洗浄用の有機溶媒が共にNMPである場合を例として説明する。

【0027】

(1) 前記特許文献1記載の方法で、非プロトン性有機溶媒としてNMPを用いて硫化リチウムを製造する。

【0028】

(2) 得られたスラリー反応溶液 (NMP-硫化リチウムスラリー) のNMPを、100℃以上の温度で、デカンテーションまたは濾過する。

【0029】

(3) 得られた粗硫化リチウムにNMPを添加し、100℃以上の温度で硫化リチウムを洗

浄し、100℃以上の温度で、窒素などの不活性ガス下で、デカンテーションまたは濾過を行う。この洗浄操作を1回以上行う。

【0030】

(4) 洗浄された硫化リチウムを、洗浄に使用したNMPの沸点以上の温度で、窒素などの不活性ガス気流下で、常圧または減圧下で、5分以上（好ましくは約2～3時間以上）乾燥し、精製された硫化リチウムを得る。

【0031】

本発明の方法によれば、硫黄酸化物の総含有量が0.15質量%以下、好ましくは0.1質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム（LMAB）の含有量が0.1質量%以下である高度に精製された硫化リチウムが得られる。

【0032】

尚、硫黄酸化物の総含有量およびN-メチルアミノ酪酸リチウム（LMAB）の含有量は、洗浄を繰り返す程少なくなり、少ないほど好ましい。しかし、現実の製造プロセスを考慮すると洗浄回数は10回程度以内になると考えられる。洗浄を10回程度繰り返すことにより、硫黄酸化物の総含有量は約0.001質量%、N-メチルアミノ酪酸リチウム（LMAB）の含有量は約0.0005質量%まで減らすことが可能である。

【0033】

次に、本発明の第2および第3の態様である、上記本発明の方法によって精製された硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質およびそれを用いた固体電池について説明する。

【0034】

本発明の方法によって精製された硫化リチウムを原料として、固体電解質を合成した場合は、イオン伝導度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ 、好ましくは $1.1 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ 以上であり、リチウム二次電池用固体電解質として利用するのに好ましい電気的特性を有している。

【0035】

上記本発明の方法によって精製された硫化リチウムは、電池の長期安定性に悪影響を与える不純物が低減されており、さらに、理由は明らかではないが、精製後の不純物の含まれ方がリチウム二次電池用固体電解質として好ましいイオン伝導度を有しており、充放電を繰り返しても長期に渡って目的とする電池性能を保持することができる。

【0036】

上記のように優れた特性を有するリチウム二次電池用固体電解質を用いることにより、長期安定性に優れた固体電池が得られる。

【0037】

本発明の方法によって精製された硫化リチウムを、リチウム二次電池用固体電解質とする方法およびこれを用いて固体電池を製造する方法は、従来公知の方法を用いることができる。

【0038】

以下、実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例1】

【0039】

(1) 硫化リチウムの製造

硫化リチウムは、特許文献1の第1の態様（2工程法）の方法にしたがって製造した。具体的には、攪拌翼のついた0リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）3326.4g（33.6モル）および水酸化リチウム287.4g（12モル）を仕込み、300rpm、130℃に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を3リットル/分の供給速度で2時間吹き込んだ。続いてこの反応液を窒素気流下（200cc/分）昇温し、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素化した。昇温するにつれ、上記硫化水素と水酸化リチウムの反応により副生した水が蒸発を始めたが、この水はコンデンサにより凝縮し系外に抜き出した。水を系外に留去すると共に反応液の温度は上昇するが、180℃

に達した時点で昇温を停止し、一定温度に保持した。脱硫化水素反応が終了後（約 80 分）反応を終了し、硫化リチウムを得た。

【0040】

(2) 硫化リチウムの精製

上記 (1) で得られた 500 mL のスラリー反応溶液（NMP-硫化リチウムスラリー）中の NMP をデカンテーションした後、脱水した NMP 100 mL を加え、105℃ で約 1 時間攪拌した。その温度のまま NMP をデカンテーションした。さらに NMP 100 mL を加え、105℃ で約 1 時間攪拌し、その温度のまま NMP をデカンテーションし、同様の操作を合計 4 回繰り返した。デカンテーション終了後、窒素気流下 230℃（NMP の沸点以上の温度）で硫化リチウムを常圧下で 3 時間乾燥した。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した。得られた結果を下記表 1 に示す。

【0041】

なお、不純物である、亜硫酸リチウム (Li_2SO_3)、硫酸リチウム (Li_2SO_4)、チオ硫酸リチウム ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$) および N-メチルアミノ酪酸リチウム (LMA B) は、イオンクロマトグラフ法により定量した。

【実施例 2】

【0042】

実施例 1 において、窒素気流下 230℃ 常圧乾燥を、230℃ 減圧乾燥に変更した以外は実施例 1 と同様にして硫化リチウムを得た。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した結果を下記表 1 に示す。

【実施例 3】

【0043】

実施例 2 において、NMP による洗浄を 10 回繰り返した以外は、実施例 2 と同様にして硫化リチウムを得た。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した結果を下記表 1 に示す。

【比較例 1】

【0044】

実施例 1 において製造された 500 mL のスラリー反応溶液（NMP-硫化リチウムスラリー）中の NMP をデカンテーションして得た粗硫化リチウム（すなわち、NMP による洗浄を行わなかった硫化リチウム）中の不純物含有量を測定した結果を下記 1 に示す。

【比較例 2】

【0045】

実施例 1 において、洗浄温度を 105℃ から常温に変更した以外は実施例 1 と同様にして硫化リチウムを得た。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した結果を下記表 1 に示す。

【比較例 3】

【0046】

実施例 1 において、洗浄溶媒を、ジメトキシエタン（沸点：82～83℃）に変更し、洗浄温度を 70℃ にした以外は実施例 1 と同様にして硫化リチウムを得た。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した結果を下記表 1 に示す。

【比較例 4～6】

【0047】

特許文献 1 記載の方法とは異なる方法で製造された、下記の硫化リチウム市販品中の不純物含有量を測定した結果を下記 1 に示す。

【0048】

比較例 4：亜硫酸リチウム；Aldrich Chemical Company, Inc. 製

比較例 5：亜硫酸リチウム；フルウチ化学（株）製

比較例 6：亜硫酸リチウム；キシダ化学（株）製

【0049】

【表 1】

	Li ₂ SO ₃ (質量%)	Li ₂ SO ₄ (質量%)	Li ₂ S ₂ O ₃ (質量%)	LMAB (質量%)
実施例 1	0.08	0.05	0.00	0.07
実施例 2	0.07	0.04	0.00	0.06
実施例 3	0.0006	0.0004	0.0000	0.0005
比較例 1	0.37	0.17	0.01	5.00
比較例 2	0.30	0.15	0.01	5.00
比較例 3	0.09	0.04	0.01	4.60
比較例 4	—	3.90	0.78	0.00
比較例 5	—	5.90	1.80	0.00
比較例 6	—	5.20	1.90	0.00

【0050】

表 1 の結果から、特許文献 1 記載の方法によって製造され、精製されていない粗硫化リチウム（比較例 1）に比べ、実施例 1 および 2 で得られた精製された硫化リチウムは、いずれの不純物も低減されていることがわかる。

【0051】

100℃未満の洗浄温度で洗浄した比較例 2 では、亜硫酸リチウムおよび硫酸リチウムの含有量については、実施例 1 および 2 と同などに低減されているが、チオ硫酸リチウムおよび N-メチル酪酸リチウム（LMAB）の含有量については、低減されていないことがわかる。

【0052】

また、特許文献 1 記載の方法とは異なる方法で製造された比較例 4～6 の市販の硫化リチウムは、LMAB は元々含まれていないものの、特許文献 1 記載の方法で製造された硫化リチウム（比較例 1）と比べて非常に多量の硫黄酸化物が含まれていることがわかる。

実施例 1 および比較例 2 の結果から、同一の溶媒を用いた場合であっても、洗浄温度が 100℃未満では、所望の洗浄効果は得られないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0053】

特許文献 1 記載の方法によって製造された硫化リチウムを精製する、本発明の方法によれば、硫黄酸化物や LMAB などの、リチウム二次電池の長期安定性を低下させる不純物を経済的に低減することができ、ひいては、長期安定性に優れたリチウム二次電池用固体電解質およびそれを用いた優れた電池性能を有する固体電池が提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫化リチウムに含まれる不純物を低減する、硫化リチウムの精製方法を提供する。

【解決手段】 非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄することを特徴とする硫化リチウムの精製方法。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成16年 9月 8日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-363403
【承継人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継人であることを証する書面 1
 【援用の表示】 特願 2004-199675 の出願人名義変更届に添付のものを
 援用する。
 【包括委任状番号】 0200131

特願 2003-363403

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2000年 6月30日
住所変更
東京都墨田区横網一丁目6番1号
出光石油化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 6 3 4 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.